

Statistische Kammpolymere,
Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft statistische Kammpolymere, die durch radikalische Polymerisation nach dem "Catalytical Chain Transfer"-Verfahren hergestellt wurden sowie deren Verwendung als Dispergiermittel für wässrige Feststoff-Suspensionen. Sie eignen sich als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement, aber auch Kalk, Gips und Anhydrit. Die Verwendung dieser Copolymere führt zu einer deutlichen Verbesserung der daraus hergestellten Baustoffe während des Verarbeitungs- bzw. Erhärtungsprozesses.

In wässrigen Suspensionen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie hydraulischen Bindemitteln (Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit), Gesteinsmehl, Silikatmehl, Kreide, Tonen, Porzellanschlicker, Talkum, Pigmenten, Ruß oder Kunststoffpulvern, werden oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zugesetzt, um ihre Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Fließfähigkeit, Spritzbarkeit, Streichfähigkeit oder Pumpbarkeit, zu verbessern. Diese Zusatzmittel sind in der Lage, durch Adsorption an die Oberflächen der Teilchen Agglomerate aufzubrechen und die gebildeten Teilchen zu dispergieren. Dies führt insbesondere bei hochkonzentrierten Dispersionen zu einer deutlichen Verbesserung der Verarbeitbarkeit.

Bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, lässt sich dieser Effekt besonders vorteilhaft nutzen, da zur Erzielung einer verarbeitbaren Konsistenz ansonsten wesentlich mehr Wasser benötigt würde, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess erforderlich wäre. Das nach dem Erhärten allmählich verdunstende Wasser hinterlässt

Hohlräume, welche die mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten der Baukörper signifikant verschlechtern.

Um den im Sinne der Hydratation überschüssigen Wasseranteil zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu optimieren, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel und im Englischen als Superplasticizer bezeichnet werden.

Die nach wie vor am häufigsten verwendeten Fließmittel sind Polykondensationsprodukte auf der Basis von Naphthalin- oder Alkylnaphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A 214 412) sowie Melamin-Formaldehyd-Harze, die Sulfonsäuregruppen enthalten (vgl. DE-PS 16 71 017).

Diese Fließmittel haben jedoch den Nachteil, dass ihre gute verflüssigende Wirkung – insbesondere im Betonbau – selbst bei relativ hohen Dosierungen nur über eine relativ kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Dieser Abfall der Fließfähigkeit von Betonmischungen wird auch als „Slump-Loss“ bezeichnet. Er führt insbesondere dann zu Problemen, wenn zwischen der Herstellung des Betons und dessen Einbau größere Zeitspannen liegen, wie sie sich oft durch lange Transport- oder Förderwege ergeben.

Weiterhin kann die Freisetzung des herstellungsbedingt enthaltenen toxischen Formaldehyds zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen führen, wenn die Anwendung im Innenbereich (Betonfertigteilherstellung oder Gipskartonplatten-Trocknung) oder im Berg- bzw. Tunnelbau erfolgt.

Um diese Nachteile zu umgehen, wurden auch formaldehydfreie Fließmittel auf der Basis Maleinsäuremonoestern und Styrol entwickelt (vgl. EP-A 306 449). Zwar kann mit diesen Zusatzmitteln eine hohe Dispergierleistung über einen ausreichenden Zeitraum (geringer Slump-

Loss) gewährleistet werden, jedoch gehen diese positiven Eigenschaften bei Lagerung der wässrigen Zubereitungen dieser Fließmittel schnell verloren. Die geringe Lagerstabilität dieser Fließmittellösungen ist auf die leichte Hydrolysierbarkeit der Maleinsäuremonoester zurückzuführen.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden verschiedene hydrolysestabile Fließmittel entwickelt. Bei allen diesen Fließmitteln handelt es sich um Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren (wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure bzw. deren Salze) und Poly(alkylenoxiden) mit einer polymerisierbaren Endgruppe (wie z. B. Methacrylate, Allylether oder Vinylether). Der Einbau dieser langkettigen Monomere in eine Polymerkette führt zu Polymeren mit einer kammartigen Struktur (vgl. US 5,707,445 B1, EP 1 110 981 A2, EP 1 142 847 A2).

Diese Kammpolymere zeichnen sich neben einer hohen Lagerbeständigkeit auch durch eine deutlich verbesserte Wirksamkeit im Vergleich zu Fließmitteln auf Lignin-, Naphthalin- oder Melaminkondensat-Basis aus.

Nach einer weithin akzeptierten Theorie beruht die Wirksamkeit der Fließmittel auf zwei unterschiedlichen Effekten. Zum einen adsorbieren die negativ geladenen Säuregruppen der Fließmittel auf der durch Calciumionen positiv geladenen Zementkornoberfläche. Die so entstehende elektrostatische Doppelschicht (Zeta Potential) führt zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den Partikeln. Die durch die Zetapotentialverursachten Abstoßungskräfte haben jedoch nur geringe Reichweiten (vgl. H. Uchikawa, Cement and Concrete Research 27 [1] 37-50 (1997)).

Weiterhin verhindert jedoch auch die physikalische Anwesenheit des adsorbierten Fließmittels, dass die Oberflächen der Zementpartikel in direkten Kontakt miteinander kommen können. Dieser sterische Abstoßungseffekt wird durch die nichtadsorbierten Seitenketten der oben

erwähnten Kammpolymere drastisch verstärkt (vgl. K. Yoshioka, J. Am Ceram. Soc. 80 [10] 2667-71 (1997)). Es liegt auf der Hand, dass sich der sterisch bedingte Abstoßungseffekt sowohl durch die Länge der Seitenketten, als auch durch die Anzahl der Seitenketten pro Hauptkette beeinflussen lässt. Andererseits kann eine zu hohe Seitenkettendichte bzw. -länge die Adsorption auf der Zementkornoberfläche behindern. Zur Bestimmung des Adsorptionsgrades eines Fließmittels an Zementpartikeln wird nach Zugabe des Fließmittels zum Anmachwasser dessen Gehalt an organischem Material bestimmt (TOC-Analyse). Nach dem Einrühren des Zements und einer kurzen Wartezeit wird der Zementleim ausgepresst und das gesammelte Porenwasser nochmals mittels TOC analysiert. Die Abnahme des TOC-Wertes entspricht nun dem Anteil des adsorbierten Fließmittels. Anhand solcher Messungen konnte gezeigt werden, dass große Teile des Fließmittels nicht adsorbieren. Dies ist nicht verwunderlich, da die Seitenketten in Lösung nicht gestreckt, sondern vermutlich eher geknäult vorliegen. Dadurch werden Carboxylatgruppen in der unmittelbaren Nachbarschaft der Seitenkette räumlich vom Zementkorn abgeschirmt und können nicht zur Adsorption beitragen.

Darüber hinaus führt die Herstellung der Fließmittel über die freie radikalische Copolymerisation mehrerer verschiedener Monomere zu relativ uneinheitlichen Produkten hinsichtlich Molekulargewicht und Seitenkettendichte. Es ist daher nicht verwunderlich, dass ein Teil dieser Fließmittel nicht an der Zementkornoberfläche adsorbiert, sondern im Porenwasser gelöst verbleibt. Bei zu kurzer Hauptkette oder zu hoher Seitenkettendichte kann beispielsweise die Zahl der für die Zementkornoberfläche zugänglichen Carboxylgruppen nicht ausreichen. Zu lange Hauptketten mit geringer Seitenkettendichte können hingegen Zementpartikel verbrücken und so eine Flocculation begünstigen. Vermutlich leisten diese nichtadsorbierten Anteile keinen Beitrag zum Wasserreduktionsvermögen des Fließmittels.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den polymeren Fließmitteln für zementäre Systeme nach dem derzeitigen Stand der Technik um Copolymere mit kammartiger Struktur, die über freie radikalische Polymerisation hergestellt werden. Alle diese Produkte zeichnen sich durch eine hohe Uneinheitlichkeit bezüglich der Zahl der Seitenketten pro Polymermolekül und bezüglich des Molekulargewichtes aus. Es ist jedoch bekannt, dass es für jede Anwendung und jede Zementsorte ein optimales Molekulargewicht und eine optimale Anzahl von Seitenketten pro Polymermolekül gibt. Alle Bestandteile eines Produktes, die von diesem Optimum abweichen, verringern daher die Wirksamkeit des Produktes bzw. machen höhere Dosierungen notwendig. Weiterhin ist bekannt, dass Polymere mit zu hohem Molekulargewicht koagulierend wirken können.

Entsprechend der deutschen Patentanmeldung 102 37 286.1 wurde gefunden, dass lineare Polyethylenoxid-Polycarbonsäure-Blockcopolymere mit niedrigen Molekulargewichten zwischen 1.000 und 20.000 g/mol überraschenderweise besser verflüssigen als kommerzielle Produkte auf der Basis von kammförmigen Polyethercarboxylaten.

Die Synthese der in Patentanmeldung DE 102 37 286.1 beschriebenen Blockpolymere über Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) ist jedoch relativ aufwendig. Da sich freie (Meth)Acrylsäure nicht kontrolliert direkt mittels ATRP polymerisieren lässt, muss ein Umweg über die entsprechenden tert.-Butylester der (Meth)Acrylsäure gegangen werden. Aufgrund der weitgehenden Wasserunlöslichkeit dieser Ester muss die ATRP entweder in bulk oder organischen Lösemitteln erfolgen. Im Anschluss an die Polymerisation erfolgt dann die sauer katalysierte, selektive Abspaltung der tert.-Butylestergruppen, wobei Isobutylen freigesetzt wird. Weiterhin wirken die ATRP-Katalysatoren relativ stark korrodierend auf Stahlreaktoren. Die ATRP ist somit für eine technische Produktion nicht optimal.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polymerverbindungen bereitzustellen, die eine ähnlich gute Wirksamkeit wie die oben beschriebenen linearen Blockcopolymere aufweisen, aber wesentlich einfacher synthetisierbar sind.

Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung von statistischen Kammpolymeren gelöst, die durch radikalische Copolymerisation einer vinylischen Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) nach der "Catalytical Chain Transfer"-Polymerisationsmethode (CCT) hergestellt wurden.

Die CCT-Polymerisation wird in folgenden Patenten und Publikationen näher beschrieben: US 4,526,945 B1, US 4,680,354 B1, EP 196 783 A1, EP 199 436 A1, WO 87/03 605 A1, DE 694 23 653 T2, N. S. Enikolopyan et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., (1981), 19, 879; D.M. Haddleton et. al., Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (2001), 39(14), 2378-2384.

Mittels CCT lassen sich Polymere bzw. Oligomere mit deutlich geringeren Molekulargewichten herstellen, als dies über die konventionelle freie radikalische Polymerisation möglich ist.

Während man mittels konventioneller radikalischer Polymerisation selbst bei Verwendung äquimolarer Mengen an Thioregler, bezogen auf die Monomere, kaum in der Lage ist, Molekulargewichte unterhalb 6000 g/mol zu bewerkstelligen, ist mittels CCT die Herstellung von Polymeren mit sehr geringen Molekulargewichten (weniger als 50000 g/mol, insbesondere weniger als 4000 g/mol) ohne Schwierigkeiten möglich. Die erforderliche Menge CCT-Katalysator liegt dabei um mehrere Größenordnungen niedriger als im Falle von konventionellen (Thio)Reglern. Dies führt nicht nur zu einer deutlichen Reduktion der Herstellkosten, sondern hilft auch,

die beim Einsatz großer Mengen an Thioregler unvermeidliche Geruchsbelästigung zu vermeiden.

Überraschenderweise zeigen diese neuartigen, mittels CCT hergestellten, statistischen Kammpolymere ein besseres Wasserreduktionsvermögen bei gleicher Dosierung als konventionelle Fließmittel auf der Basis von Kammcopolymeren. Weiterhin zeigte der Beton nach dem Zusatz dieser neuartigen Fließmittel eine deutlich verringerte Klebrigkeit und plastische Viskosität, was besonders die Verarbeitbarkeit von sehr zementreichen Betonen stark verbessert. Für diese besondere Verarbeitungseigenschaft des Betons wurde von der Firma NMB Ltd. der Begriff "rheosmooth" geprägt. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass Betone, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Fließmittel hergestellt wurden, im Vergleich zu solchen mit konventionellen Polycarboxylatether-Fließmitteln bei gleichem Slump ein deutlich größeres Ausbreitmaß besitzen. Die Betone besitzen also bei gleichem Wasser/Zement-Verhältnis ein stärker scherverdünnendes Verhalten als konventionelle Betone, ohne jedoch zu Segregation ("Bluten") zu neigen.

Durch Variation der Monomerverhältnisse lässt sich darüber hinaus auch der Slump-Loss im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln verringern, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Die erfindungsgemäßen statistischen Kammpolymere sind erhältlich durch die radikalische Copolymerisation einer vinylichen Poly(alkylenoxid-) Verbindung (A) mit einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) in Gegenwart von CCT-Katalysatoren.

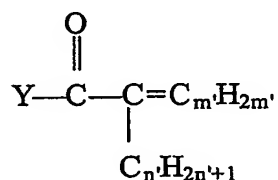
Die erfindungsgemäß eingesetzte vinyliche Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) entspricht hierbei der allgemeinen Formel (I)



wobei R^1 folgende Bedeutung hat: Ein Wasserstoffatom, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Rest mit 5 bis 12 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der gegebenenfalls noch substituiert sein kann. Geeignete Substituenten sind z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. Für die Indices gilt: $m = 2$ bis 4 sowie $n = 1$ bis 250, wobei m bevorzugt die Werte 2 oder 3 und n bevorzugt Werte von 5 bis 250 und noch stärker bevorzugt Werte von 20 bis 135 annehmen kann.

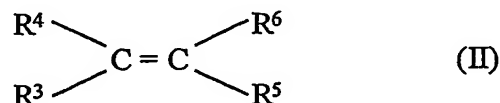
Als bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als bevorzugte Arylreste sind Phenyl- oder Naphthylreste, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, anzusehen.

Der Baustein Z besitzt im Rahmen der vorliegenden Erfindung folgende Bedeutungen: Z leitet sich ab von vinylich ungesättigten Verbindungen der allgemeinen Formel

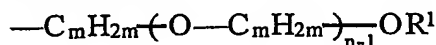


Hierbei kann $m' = 1$ bis 4 und $n' = 0, 1$ oder 2 sein, wobei $m' = 1$ und $n' = 0$ oder 1 bevorzugt werden. Y kann O oder NR^2 sein und R^2 kann für H, einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sowie für $-\text{C}_m\text{H}_{2m}(\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m})_{n-1}\text{OR}^1$ stehen, wobei R^1 , m und n vorstehend genannte Bedeutung besitzen. Besonders bevorzugt sind $\text{R}^2 = \text{H}$, CH_3 oder C_2H_5 .

Als Comonomere werden (radikalisch) polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer-Verbindungen (B) der allgemeinen Formel (II) eingesetzt. Für die Herstellung von Dispergiermitteln sind wasserlösliche ethylenisch ungesättigte Verbindungen besonders geeignet.



R⁴ kann H oder einen gegebenenfalls substituierten C₆-C₁₄-Arylrest bedeuten. Geeignete Substituenten sind z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. R³ und R⁵ können dabei H, CH₃, COOH oder deren



Salze, COOR⁷, CONR⁷R⁷ sowie

bedeuten, wobei als Carbonsäure-Salze vorzugsweise Alkali-(Natrium, Kalium), Erdalkali-(Calcium) oder Ammonium-Salze eingesetzt werden, wobei R¹, m und n vorstehend bezeichnete Bedeutung besitzen.

R⁷ kann für H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₁₂-Alkylphosphat oder -phosphonat und deren Salze (Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze) sowie C₁-C₁₂-Alkylsulfat oder -sulfonat und deren Salze (Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze) stehen.

R³ und R⁵ können in Formel (I) zusammen -O-CO-O- bedeuten, so dass sich die entsprechenden Monomere vom Maleinsäureanhydrid ableiten. R⁵ kann außerdem für einen ggf. substituierten C₆-C₁₄-Arylrest oder OR⁸ stehen, wobei R⁸ = Acetyl bedeutet. Geeignete Substituenten sind z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen.

Schließlich kann R⁵ auch PO₃H₂, SO₃H oder CONH-R⁹ oder deren jeweilige Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze bedeuten. R⁹ stellt hierbei C₁-C₁₂-Alkylphosphat oder -phosphonat und deren Salze, C₁-C₁₂-Alkylsulfat oder -sulfonat und deren Salze dar, wobei als Salze jeweils die Alkali-, Erdalkali-

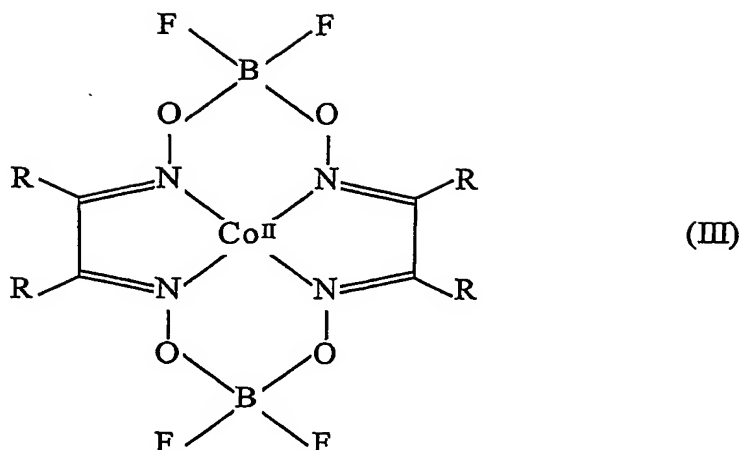
und Ammoniumsalze in Frage kommen. R^6 steht für H, CH_3 oder CH_2 - $COOR^7$, wobei R^7 oben genannte Bedeutung besitzt.

Für die erfindungsgemäß hergestellten Copolymere werden vorzugsweise Monomer-Verbindungen eingesetzt, bei denen R^3 und $R^4 = H$ oder R^3 und R^5 zusammen $O-CO-O$, $R^6 = H$, CH_3 oder CH_2-COOR^7 und $R^5 = COOR^7$, PO_3H_2 , SO_3H oder $CONH-R^9-SO_3H$ sowie ggf. mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituierte Phenylreste darstellen. Bevorzugt bedeuten R^3 und $R^4 = H$, $R^6 = H$, CH_3 und $R^5 = COOR^7$, PO_3H_2 oder $CONH-R^9-SO_3H$ und ganz besonders bevorzugt R^3 und $R^4 = H$, $R^6 = CH_3$, $R^5 = COOH$ bzw. deren Salze oder $COOR^7$ sowie $R^7 = C_1-C_6$ -Hydroxyalkyl.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymere können molare Verhältnisse von vinylischer Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) zu ethylenisch ungesättigter Monomer-Verbindung (B) von 1 : 0,01 bis 1 : 100 aufweisen. Bevorzugt sind aber Verhältnisse von 1:0,1 bis 1:50 und besonders bevorzugt Verhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 35.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung der Kammpolymere durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von CCT-Katalysatoren und geeigneten Initiatoren bei Temperaturen von 30 bis 150 °C.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation in Gegenwart von CCT-Katalysatoren durchgeführt, wie sie in EP 739 359 B1 beschrieben sind. Vorzugsweise besitzen diese Katalysatoren folgende allgemeine Formel (III),



wobei R insbesondere eine Methylgruppe bedeutet.

Zur Polymerisation unter CCT-Bedingungen werden zunächst die Monomere und Lösemittel, vorzugsweise Wasser, nach Methoden die dem Fachmann auf dem Gebiete der Polymerisation bzw. der organischen Synthese bekannt sind, sauerstofffrei gemacht. Dies kann zum Beispiel durch Durchleiten von Stickstoff, Argon oder anderen nicht-oxidierenden Gasen erreicht werden. Die Monomerlösung wird dann mit einem Initiator (insbesondere Azoinitiator oder Redoxsystem) sowie dem CCT-Katalysator versetzt und erwärmt. Geeignete Azoinitiatoren sollten in der Reaktionsmischung löslich sein und eine der Reaktionstemperatur angemessene Halbwertszeit besitzen.

Besonders geeignet für Polymerisationen im wässrigen Milieu sind, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, folgende Azoinitiatoren: 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (CAS 2997-92-4), 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (CAS 27776-21-2) oder 4,4'-Azobis[4-cyanopentansäure] (CAS 2638-94-0). Die Polymerisationstemperatur hängt von der thermischen Halbwertszeit des verwendeten Azoinitiators ab. Üblicherweise liegen die Reaktionstemperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 40 und 100 °C und noch stärker bevorzugt zwischen 50 und 80°C.

Abweichend von der oben beschriebenen Methode ist es auch möglich, eine oder mehrere Monomerkomponenten während der Reaktion zuzudosieren. Des Weiteren kann auch der CCT-Katalysator teilweise vorgelegt und teilweise im Verlaufe der Polymerisation zudosiert werden. Es ist auch möglich, die Gesamtmenge des Katalysators im Verlaufe der Polymerisation zuzudosieren, jedoch führt dies meist zu uneinheitlicheren Produkten.

Obwohl eine weitgehende Sauerstofffreiheit entscheidend für den Erfolg von CCT-Polymerisationen, d. h. für die Herstellung von Polymeren mit niedrigen Molekulargewichten und monomodalen Molekulargewichtsverteilungen ist, wurde gefunden, dass es überraschenderweise trotzdem möglich ist, CCT-Polymerisationen durch Redox-Systeme zu initiieren. Hierfür ist es entscheidend, dass die reduzierende Komponente vorgelegt, und die oxidierende Komponente langsam im Verlauf der Polymerisation zudosiert wird. Unter anderem können Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid und Persulfate als Oxidationskomponente verwendet werden. Geeignete Reduktionspartner sind Metallsalze die sich in eine höhere Oxidationsstufe überführen lassen, wie beispielsweise Eisen-II-sulfat, Ascorbinsäure und Hydroxymethansulfinate bzw. deren Derivate und Salze.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere als Dispergiermittel für wässrige Feststoff-Suspensionen, wobei die entsprechenden Kammpolymere in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Feststoff-Suspension, eingesetzt werden.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, dass die entsprechende Feststoff-Suspension anorganische Partikel enthält, die

ausgewählt sind aus der Gruppe Gesteinsmehl, Silikatmehl, Kreide, Tone, Porzellanschlicker, Talkum, Pigmente und Ruß.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Kammpolymere für hydraulische Bindemittelsuspensionen auf der Basis von Zement, Kalk, Gips und Anhydrit. Die erfindungsgemäßen Kammpolymere weisen hierbei ein besseres Wasserreduktionsvermögen bei gleicher Dosierung auf im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln auf der Basis von Kammpolymeren entsprechend dem Stand der Technik.

Außerdem besitzen die entsprechenden Baustoffmischungen nach dem Zusatz dieser Kammpolymere eine deutlich verringerte Klebrigkeit und plastische Viskosität, was besonders die Verarbeitbarkeit von sehr zementreichen Baustoffmischungen, wie z. B. Betonen, stark verbessert. Außerdem besitzen die Baustoffmischungen unter Verwendung der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Fließmittel im Vergleich zu solchen mit konventionellen Polycarboxylatether-Fließmittel bei gleichem Slump ein deutlich höheres Ausbreitmaß. Die Baustoffmischungen und insbesondere Betone besitzen also bei gleichem Wasser/Zement-Verhältnis ein stärker scherverdünnendes Verhalten als konventionelle Betone, ohne jedoch zu Segregation ("Bluten") zu neigen.

Es werden statistische Kammpolymere beschrieben, die erhältlich sind durch die radikalische Copolymerisation einer vinylischen Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) mit einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) nach der "Catalytical Chain Transfer (CCT)"-Methode. Diese Kammpolymere eignen sich hervorragend für hydraulische Bindemittelsuspension auf der Basis von Zement, Kalk, Gips und Anhydrit, da sie im Vergleich zu konventionellen Fließmitteln auf der Basis von Kammpolymeren entsprechend dem Stand der Technik ein besseres Wasserreduktionsvermögen bei gleicher Dosierung aufweisen. Außerdem besitzen die entsprechenden Baustoffmischungen nach dem Zusatz dieser

Kammpolymere eine deutlich verringerte Klebrigkeit und plastische Viskosität, was besonders die Verarbeitbarkeit von sehr zementreichen Baustoffmischungen, wie z. B. Betonen, stark verbessert. Des Weiteren zeigen die Baustoffmischungen unter Verwendung der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Fließmittel im Vergleich zu solchen mit konventionellen Polycarboxylatether-Fließmitteln bei gleichem Slump ein deutlich höheres Ausbreitmaß. Die Baustoffmischungen und insbesondere Betone weisen also bei gleichem Wasser/Zement-Verhältnis ein stärker scherverdünnendes Verhalten als konventionelle Betone auf, ohne jedoch zur Segregation ("Bluten") zu neigen.

Die nachfolgenden Beispiele und die beigelegte Abbildung sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Abb. 1 GPC-Chromatogramm zu Beispiel A.6. RI-Detektion

Mobile Phase: Gemisch aus 80% 0,05M wässrige

Ammoniumformiatlösung und 20% Acetonitril Säulenkombination

(von Showa Denko): Shodex OHpak SB-804 HQ (8mm x 300mm) und Shodex OHpak 802,5 HQ (8mm x 300mm) sowie eine Shodex OHpak SB-G (6mm x 50mm) als Vorsäule.

Säulenfüllung: Polyhydroxymethylmethacrylat.

Beispiele

A. Allgemeine Vorschriften zur Synthese der erfindungsgemäßen Fließmittel mittels CCT

Variante 1

Ein 500 ml Dreihalskolben wird mit KPG-Rührer, einer Einleitung für Inertgas (Stickstoff), Gaswaschflasche zur Inertgasableitung, einer Dosierpumpe zur Zudosierung von Monomerlösungen und einem Heizbad versehen. Weiterhin wird ein Vorlagebehälter für die Monomerlösung benötigt, der ebenfalls mittels Inertgas sauerstofffrei gemacht werden muss.

20 ml Wasser und der Azoinitiator werden im Kolben vorgelegt. Die Lösung wird anschließend durch Durchleiten des Inertgases sauerstofffrei gemacht.

Die Monomere werden als Gemisch in den Vorlagebehälter gefüllt und gegebenenfalls mit Wasser soweit verdünnt, dass eine pumpbare Lösung erhalten wird. Die Monomerlösung im Vorlagenbehälter wird ebenfalls durch Durchleiten von Inertgas sauerstofffrei gemacht.

Nun wird der Kobalt-Komplex in das Reaktionsgefäß gegeben, nochmals für 10 min Inertgas durchgeleitet und schließlich auf eine Temperatur erhitzt, bei der der verwendete Azoinitiator eine angemessene Halbwertszeit besitzt (ca. 45 bis 90 min). Das Monomergemisch wird aus dem Vorlagebehälter über die gesamte Reaktionszeit zugefahren. Im Falle der unten aufgeführten Beispiele wurde das Monomer linear zudosiert.

Die Reaktion ist beendet, wenn mittels GPC oder GC keine nennenswerten Mengen an Monomer mehr nachweisbar sind. Dies ist im allgemeinen nach 4 bis 8 Stunden der Fall. Variante 1 kann vorteilhaft verwendet werden, wenn alle eingesetzten Monomere ähnliche

Polymerisationsgeschwindigkeiten aufweisen. Dies ist etwa bei Verwendung kurzkettiger Polyethylenglykolmonomethylether-Methacrylate (MPEG-MA) zur Synthese der erfindungsgemäßen Copolymere der Fall.

Variante 2

Ein 500 ml Dreihalskolben wird mit KPG-Rührer, einer Einleitung für Inertgas (Stickstoff), Gaswaschflasche zur Inertgasableitung, einer Dosierpumpe zur Zudosierung von Monomerlösungen und einem Heizbad versehen. Weiterhin wird ein Vorlagebehälter für die Monomerlösung benötigt, der ebenfalls mittels Inertgas sauerstofffrei gemacht werden muss.

Das Makromonomer (MPEG-MA) und der Azoinitiator werden im Kolben vorgelegt und mit Wasser soweit verdünnt, dass eine gut rührbare Lösung entsteht. Der Wassergehalt liegt dabei meist bei 50 Gew.-%. Die Lösung wird anschließend durch Durchleiten des Inertgases sauerstofffrei gemacht.

Nun wird der Kobalt-Komplex zugegeben, nochmals für 10 min Inertgas durchgeleitet. Für Reaktionstemperaturen und -zeiten gelten ansonsten die Werte wie in Variante 1. Das Comonomer aus dem Vorlagebehälter wird über die gesamte Reaktionszeit zugefahren. Im Falle der unten aufgeführten Beispiele wurde das Monomer linear zudosiert.

Beispiele für die Synthese erfindungsgemäßer Copolymere sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Dabei steht MAS für Methacrylsäure, IT für Itaconsäure, HEMA für Hydroxyethylmethacrylat, EGMAP für Ethylenglykolmonomethacrylat-phosphat und V44^[TM] für 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid. In der 4. Spalte findet sich oben jeweils das mittlere Molekulargewicht des MPEG-Substituenten des verwendeten MPEG-MA.

Beispiel Nr.	Variante	MAS [mol]	IT [mol]	HEMA [mol]	EGMAP [mol]	MPEG-MA [mol]	V44 ^(TM) [mg]	Co-Kat. [mg]	Temp. [°C]	Reaktions- dauer [h]	M _w [g/mol]	
											PD	
A.1	1	0,27	x	x	x	350	600	21	60	6	5790	1,5
						0,17					6100	1,52
A.2	1	0,65	x	x	x	350	1200	45	60	6	6200	1,49
						0,22					5870	1,43
A.3	1	0,27	x	x	x	475	600	22	60	5	6230	1,47
						0,17					6090	1,56
A.4	1	0,65	x	x	x	475	1200	44	60	6	6100	1,49
						0,22					7950	1,55
A.5	1	0,65	x	x	x	475	1200	43	60	8	7190	1,54
						0,07					6240	1,57
A.6	1	0,84	x	x	x	475	1200	64	60	8	7000	1,51
						0,028					9100	1,62
A.7	1	0,76	x	0,08	x	475	1200	43	60	3	9000	1,58
						0,054					10230	1,78
A.8	2	0,55	x	x	x	750	300	22	60	5	7300	1,63
						0,11					7730	1,51
A.9	2	0,8	x	x	x	750	600	45	60	4	12120	1,64
						0,08					9330	1,49
A.10	2	0,84	x	x	x	750	1200	64	60	6	12300	1,61
						0,028					10800	1,6
A.11	2	0,27	0,11	x	x	750	600	22	60	6		
						0,054						
A.12	2	0,54	x	0,27	x	750	600	25	60	6		
						0,054						
A.13	2	0,64	x	0,21	x	750	600	25	60	6		
						0,043						
A.14	2	0,067	x	x	0,067	750	300	53	60	6		
						0,084						
A.15	2	0,4	x	x	x	1100	600	25	60	5		
						0,07						
A.16	2	0,5	x	x	x	1100	600	21	60	6		
						0,05						
A.17	2	0,16	x	x	x	1100	300	11	60	6		
						0,05						
A.18	2	0,8	x	x	x	2000	600	22	60	5		
						0,04						
A.19	2	0,4	x	x	x	4500	600	22	60	7		
						0,013						
A.20	2	0,4	x	x	x	4500	600	25	60	7		
						0,008						

Tabelle 1

Abbildung 1 zeigt das GPC-Chromatogramm von Beispiel A.6. Die Chromatogramme der übrigen erfindungsgemäßen Polymere sind diesem Beispiel sehr ähnlich. Die Polydispersitäten liegen meist unterhalb von 1,6 und sind damit deutlich geringer als die Polydispersitäten, die mittels der konventionellen radikalischen Polymerisationstechniken erzielt werden können.

B. Mörteltests zur Bestimmung des Wasserreduktionsvermögens und Erhaltung der Fließfähigkeit über einen Zeitraum von 90 min

Die Durchführung der Tests erfolgte gemäß (DIN EN 1015-3).

Tabelle 2: Ergebnisse der Mörtelausbreitversuche mit CEM I 42,5 R v.02.03
Karlstadt

Rilem Mischer; Zement: Karlstadt; S/Z = 2,2 Normsand = 70%; Quarzsand = 30%				Ausbreitmaß Mörtel:				
Beispiel	Fließmittel	W/Z	Dos. [%]	0min [cm]	30min [cm]	60min [cm]	90min [cm]	Δ [cm]
B.1	A.1	0,46	0,2	21,6	21,5	21,5	21	0,6
B.2	A.2	0,46	0,2	24,5	22,7	22,8	22,3	2,2
B.3	A.3	0,47	0,2	23	22	21,4	21,3	1,7
B.4	A.4	0,4	0,25	25,2	24	23	22,6	2,6
B.5	A.5	0,4	0,2	25,5	21,9	21,2	20,6	4,9
B.6	A.6	0,4	0,2	23,4	21,2	20,3	20,3	3,1
B.7	A.7	0,46	0,2	25,5	23,1	22,5	21,8	3,7
B.8	A.8	0,37	0,2	24,6	20,7	20,1	19,6	5,0
B.9	A.9	0,38	0,2	24,2	22,3	21,2	20,5	3,7
B.10	A.10	0,44	0,2	24,4	21,5	20,4	20	4,4
B.11	A.11	0,37	0,2	22,7	19,4	19,4	18,9	3,8
B.12	A.12	0,42	0,2	22,7	20,9	20,9	20,7	2,0
B.13	A.13	0,44	0,2	23,8	22,5	22,4	22,5	1,3
B.14	A.14	0,44	0,2	24	21,8	21,8	21,4	2,6
B.15	A.15	0,44	0,2	24,7	21,6	21,7	21,4	3,3
B.16	A.16	0,42	0,2	25,6	22,7	22,2	21,3	4,3
B.17	A.17	0,47	0,2	22,5	21,7	21,3	21,6	0,9
B.18	A.18	0,41	0,2	24	20,3	20,8	18,5	5,5
B.19	A.19	0,4	0,2	23	19,3	18	16,8	6,2
B.20	A.20	0,38	0,2	23,1	18,2	17,6	16,5	6,6
B.21	ohne Additiv	0,48	0	20,6	-	-	-	-
B.22	Glenium® 27	0,48	0,2	23,1	23	23	22,9	0,2
B.23	Glenium® 51	0,4	0,2	24,7	22,8	22,1	21,8	2,90

Tabelle 2

Als Referenzsubstanzen dienten die kommerziellen Produkte Glenium® 51 und Glenium® 27. Während bei Glenium® 51 (Beispiel B.23) im Hinblick auf eine maximale Wasserreduktion optimiert wurde, steht bei Glenium® 27 (Beispiel B.22) der Erhalt der Verarbeitbarkeit über einen Zeitraum von 90 min im Vordergrund. Beispiel B.21 spiegelt das Verhalten eines Mörtels ohne Zusatz von Fließmitteln wider. Bei einem W/Z-Verhältnis von 0,48

wird ein anfängliches Ausbreitmaß von ca. 20 cm erreicht. Allerdings steift der Mörtel so schnell an, dass schon nach 10 min kein Ausbreitmaß mehr bestimmt werden kann. Durch Zusatz von Glenium® 27 zu einem Mörtel mit einem gleichen W/Z von 0,48 nimmt das Ausbreitmaß zwar nur mäßig auf ca. 23 cm zu, jedoch wird die Konsistenz über einen Zeitraum von 90 min fast unverändert aufrecht erhalten.

Aus Tabelle 2 wird deutlich, dass sämtliche getesteten erfindungsgemäßen Fließmittel eine starke Verflüssigungswirkung besitzen. Sie liegt durchweg über der Wirkung von Glenium® 27. Wie man anhand der Beispiele B.1, B.13 und B.17 erkennen kann, ist es durch Wahl einer geeigneten Monomierzusammensetzung sogar möglich, bei geringerem W/Z-Wert eine dem Glenium® 27 vergleichbare Konsistenzerhaltung des Mörtels zu erzielen.

Den Beispielen B.4, B.5, B.6, B.8, B.9, B.11 und B.20 kann entnommen werden, dass durch den Einsatz von erfindungsgemäßen Polymeren auch das Wasserreduktionsvermögen von Glenium® 51 übertroffen werden kann.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass selbst bei sehr hohen Ausbreitmaßen von > 26 cm (nicht in Tabelle 2 aufgeführt) noch keine Segregation („Bluten“) auftritt, wie dies bei konventionellen Fließmitteln ohne Zusatz spezieller Stabilisatoren der Fall wäre.

C. Betontests zur Bestimmung des Wasserreduktionsvermögens und Erhaltung der Fließfähigkeit über einen Zeitraum von 90 min

Die Durchführung der Tests erfolgte gemäß DIN EN 206-1, DIN EN 12350-2 und DIN EN 12350-5.

Zement: CEM I 42,5 R v.02.03 Karlstadt (285 kg), Dosierung: 0,02 % bez. auf Feststoff, Temperatur: 20 °C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Bei dieser Testserie wurde das Wasser-Zementverhältnis so gewählt, dass für alle Proben nach Beendigung des Mischvorgangs ein einheitlicher Slump-Wert von ca. 20 cm erreicht wurde. Auch hier dienten wieder Glenium® 51 und Glenium® 27 als Referenzsubstanzen.

Wie schon im Mörtel, so zeigen die erfindungsgemäßen Polymere auch im Beton eine deutliche Verflüssigungswirkung. Betrachtet man zunächst nur den Slump-Wert, so fällt auf, dass dieser über einen Zeitraum von 90 min meist deutlicher abfällt, als dies bei den Referenzsubstanzen Glenium® 51 und 27 der Fall ist. Der Slump-Wert ist ein Maß dafür, wie stark der Betonkuchen nach dem abheben des Metallkonus kollabiert (Höhendifferenz zwischen der Oberkante des Metallkonus und der Höhe des Betonkuchens nach dem Abziehen der Metallform). Der Slump-Flow entspricht dem Basisdurchmesser des Betonkonus nach dem Zusammensacken.

Bei- spiel	Fließ- mittel	w/z	Slump in [cm]					Slump - Flow in [cm]					Ausbreitmaß in [cm]				
			0	10	40	60	90	0	10	40	60	90	0	10	40	60	90
C.1	A.1	0,6	18,5	17	13	14	9	34	28	25	25	21	55	55	52	52	49
C.2	A.2	0,6	20,5	20,5	19	15,5	15	36	36	32	28	27	61	61	57	55	53
C.3	A.4	0,6	19,5	20,5	19,5	20,5	18	39	39	37	34	33	63	65	62	59	55
C.4	A.5	0,59	19	19	16,5	15	14	34	34	29	27	25	59	58	55	53	51
C.5	A.7	0,60	21	22	19,5	19	17	36	38	31	30	28	62	62	59	57	55
C.6	A.8	0,60	19,5	19	17	7		31	30	26	20		62	60	55	54	
C.7	A.8	0,60	20,5	20	19	19	17	36	37	31	33	31	61	61	59	56	54
C.8	A.9	0,55	20,5	19,5	16,5	5,5		38	34	28	20		61	59	53	50	
C.9	A.9	0,6	20,5	20	19	18		32	31	27	27		61	60	58	57	
C.10	A.10	0,58	20,5	19	14	12,5	6,5	33	31	27	26	20	58	58	54	52	50
C.11	A.11	0,55	20,5	18,5	6			35	31	20			59	56	49		
C.12	A.12	0,58	20	18	17	6		30	28	28	20		60	57	55	50	
C.13	A.13	0,58	20,5	21	16,5	13		35	35	29	25		61	59	57	54	
C.14	A.14	0,59	18,5	18,5	17	16		28	28	25	24		58	57	56	53	
C.15	A.15	0,57	20,5	18	17	15,5	7,5	41	37	30	27	20	61	60	53	51	49
C.16	A.15	0,59	20,5	19,5	17,5	15	14,5	41	38	34	26	26	64	61	55	54	50
C.17	A.16	0,59	20,5	20,5	18	19	17	39	36	32	30	28	64	62	57	55	52
C.18	A.16	0,62	21	21	19	18	16,5	38	38	35	33	31	62	62	59	58	55
C.19	A.17	0,59	19,5	19,5	18	16	14	33	33	29	25	27	58	57	54	52	50
C.20	A.18	0,59	21,5	20,5	20,5	18,5	15	44	39	33	32	26	64	63	58	55	51
C.21	A.19	0,59	19,5	20	15,5	14	7	37	36	27	24	21	57	57	52	50	47
C.22	A.20	0,56	20	18	15,5	13,5	12	35	30	27	26	25	59	57	52	50	49
C.23	Gl. 51	0,55	20	20	18,5	16,5	16,5	39	37	32	28	28	59	58	55	53	49
C.24	Gl. 27	0,62	19,5	20,5	21	19,5	20,0	30	34	33	32	32	57	59	58	57	55

Tabelle 3: Gl. 51 = Glenium® 51, Gl. 27 = Genium® 27

Das Ausbreitmaß erhält man, indem der Ausbreit-Tisch, gemäß der oben genannten DIN-Verfahren, durch 10-maliges Anheben und Aufstoßen erschüttert wird. Die durch das „Klopfen“ auftretenden Scherkräfte bewirken ein weiteres Ausbreiten des Betons. Der Durchmesser des Betonkuchens nach dem „Klopfen“ wird als Ausbreitmaß bezeichnet. Vergleicht man nun Slump und Ausbreitmaße jeweils für die Referenzsubstanzen Glenium® 51 und 27 einerseits und für die erfindungsgemäßen Polymere andererseits, so fällt auf, dass letztere bei vergleichbarem Slump, unmittelbar nach Mischvorgang (0 min) ein größeres Ausbreitmaß besitzen (Beispiele C.2, C.3, C.5, C.6, C.7, C.8, C.9, C.12, C.13, C.15, C.16, C.17, C.18, C.20). Noch drastischer werden die Unterschiede, wenn man die Slump-Werte mit den korrespondierenden Ausbreitmaßen nach 60 und 90 min vergleicht. Glenium® 51 erreicht nach 90 min einen Slump von 16,5 cm und ein Ausbreitmaß von 49 cm. Betrachtet man zum Vergleich die Beispiele C.1, C.6, C.8, C.10, C.11, C.12, C.15 und C.22 so wird deutlich, dass selbst bei sehr niedrigen Slumpwerten von weniger als 10 cm – der Beton ist also so steif, dass der Konus kaum noch unter dem Eigengewicht kollabiert – Ausbreitmaße von über 49 cm erreicht werden.

Bei Zugabe konventioneller Fließmittel würde ein Bentonkonus, mit einem derart geringen Slump, auf dem Ausbreit-Tisch nach dem Klopfen zu einem unregelmäßigen unzusammenhängenden Haufen zerfallen. Ein Ausbreitmaß kann unter diesen Umständen dann nicht mehr angegeben werden. Dieses Fließen unter Einwirkung von Scherkräften wird als plastische Viskosität oder Scherverdünnung bezeichnet.

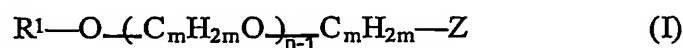
Die erfindungsgemäßen Polymere bewirken also ein deutlich stärker scherverdünnendes Verhalten des Betons als konventionelle Fließmittel. Dieses Verhalten verbessert beispielsweise die Pumpbarkeit von Betonen. Durch die Scherverdünnung sinkt nicht nur der Energieaufwand, sondern es wird auch das Absetzen von Zuschlägen, was zu einem Verstopfen der Pumpe führen kann, unterdrückt. Darüber hinaus sinkt durch eine niedrige plastische Viskosität der Kraftaufwand, der nötig ist, um das Pumprohr durch den Beton zu ziehen. Hinzu kommt noch eine geringere Klebrigkeit des Betons, welche sich besonders bei zementreichen Betonen sehr positiv auf die Verarbeitbarkeit auswirkt. Für diese besondere Verarbeitungseigenschaft wurde, wie eingangs bereits erwähnt, der Begriff „rheosmooth“ eingeführt. Sie ist besonders dann von großer Bedeutung, wenn besonders zementreiche Betone zur Anwendung kommen, wie dies beispielsweise in Japan der Fall ist. Bislang ist es sehr schwierig diesen Effekt durch den Einsatz konventioneller Fließmittel zu generieren.

Neben scherverdünnenden Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Polymere bei geeigneter Monomierzusammensetzung auch in der Lage, den Wasserbedarf des Betons drastisch zu reduzieren. Wie die Beispiele C.8 und C.11 zeigen, konnte das Wasserreduktionsvermögen von Glenium® 51 erreicht bzw. sogar leicht übertroffen werden. Die Verarbeitbarkeit der Betone fällt bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere zwar tendenziell über einen Zeitraum von 90 min etwas stärker ab als bei Glenium® 27, jedoch wird in vielen Fällen trotz geringerem W/Z-Wert nach

90 min immer noch das Ausbreitmaß von Glenium® 27 erreicht, wie man anhand der Beispiele C.3, C.5 und C.18 sieht.

Patentansprüche

1. Statistische Kammpolymere erhältlich durch die radikalische Copolymerisation einer vinylischen Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) der allgemeinen Formel (I),

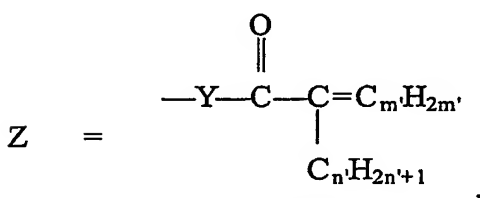


wobei

R^1 = Wasserstoff, ein C_1 - C_{20} -Alkylrest, ein cycloaliphatischer C_5 - C_{12} -Cycloalkylrest, ein substituierter oder nicht substituierter C_6 - C_{14} -Arylrest,

m = 2 bis 4,

n = 1 bis 250,



Y = O oder NR^2 ,

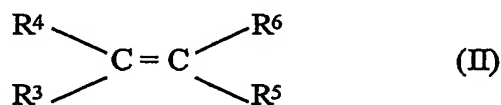
R^2 = Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkylrest, C_6 - C_{14} -Arylrest,
 $-C_mH_{2m}-(O-C_mH_{2m})_{n-1}OR^1$,

m' = 1 bis 4 und

n' = 0 bis 2

bedeuten,

mit einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) der allgemeinen Formel (II),



wobei

R^3 = H, CH_3 , $COOH$ oder deren Salze, $COOR^7$ oder $CONR^7R^7$,

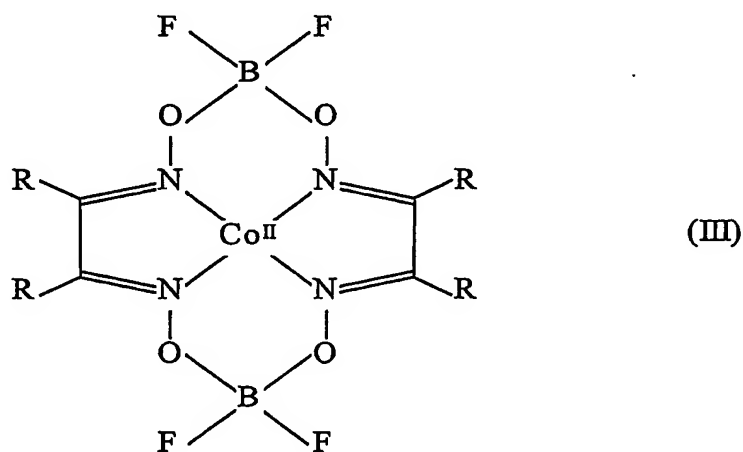
R^4 = H, ein substituierter oder nicht substituierter C_6 - C_{14} -Arylrest,

- $R^5 =$ H, CH_3 , $COOH$ oder deren Salze, $COOR^7$, $CONR^7R^7$, einen substituierten oder nicht substituierten Arylrest oder OR^8 , PO_3H_2 , SO_3H , $CONH \cdot R^9$,
 $R^6 =$ H, CH_3 oder CH_2COOR^7 ,
 $R^7 =$ H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{12} -Alkylphosphat oder -phosphonat und deren Salze, C_1 - C_{12} -Alkylsulfat oder -sulfonat und deren Salze,
 $—C_mH_{2m}—(O—C_mH_{2m})_{n-1}OR^1$,
 $R^8 =$ Acetyl sowie
 $R^9 =$ C_1 - C_{12} -Alkylphosphat oder -phosphonat und deren Salze, C_1 - C_{12} -Alkylsulfat oder -sulfonat und deren Salze,
 R^3 und R^5 zusammen $—O—CO—O—$
 bedeuten,
 nach der "Catalytical Chain Transfer (CCT)"-Methode.

2. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylreste für R^1 mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder/und Sulfonsäure-Gruppen substituiert sind.
3. Kammpolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) $m = 2$ oder 3 und $n = 5$ bis 250 bedeuten.
4. Kammpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) $m' = 1$ und $n' = 0$ oder 1 bedeuten.
5. Kammpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) R^3 und $R^4 = H$, $R^6 = H$, CH_3 und $R^5 = COOR^7$, PO_3H_2 oder $CONH \cdot R^9 \cdot SO_3H$ bedeuten.
6. Kammpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) R^3 und $R^4 = H$, $R^6 = CH_3$,

$R^5 = \text{COOH}$ bzw. deren Salze oder COOR^7 sowie $R^7 = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-}$ Hydroxyalkyl bedeuten.

7. Kammpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 ein Carbonsäure-Salz, ausgewählt aus Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen, ist.
8. Kammpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die molaren Verhältnisse der vinylichen Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) mit der ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) auf 1 : 0,01 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 50, eingestellt wurden.
9. Verfahren zur Herstellung der Kammpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die vinyliche Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) und die ethylenisch ungesättigte Monomer-Verbindung (B) durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von CCT-Katalysatoren und Initiatoren bei 30 bis 150 °C durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als CCT-Katalysator einen Kobalt-Komplex der allgemeinen Formel (III),



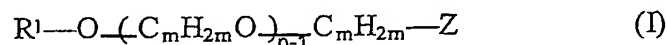
einsetzt, wobei $R = CH_3$ bedeutet.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Initiatoren Azoinitiatoren oder Redoxsysteme einsetzt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation im Temperaturbereich zwischen 40 und 100 °C durchführt.
13. Verwendung der Kammpolymere nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Dispergiermittel für wässrige Feststoff-Suspensionen.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammpolymere in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Feststoff-Suspension, eingesetzt werden.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoff-Suspension hydraulische Bindemittel auf Basis von Zement, Kalk, Gips und Anhydrit enthält.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoff-Suspension anorganische Partikel, ausgewählt aus der Gruppe Gesteinsmehl, Silikatmehl, Kreide, Tone, Porzellanschlicker, Talkum, Pigmente und Ruß enthält.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 07 Februar 2005 (07.02.05) eingegangen,
ursprüngliche Ansprüche 1-16 durch geänderte Ansprüche 1-11 ersetzt]

1. Verwendung von statistischen Kammpolymeren, die erhältlich sind durch die radikalische Copolymerisation einer vinylischen Poly(alkylenoxid-) Verbindung (A) der allgemeinen Formel (I),

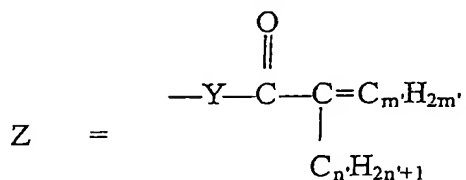


wobei

R^1 = Wasserstoff, ein C_1 - C_{20} -Alkylrest, ein cycloaliphatischer C_5 - C_{12} -Cycloalkylrest, ein substituierter oder nicht substituierter C_6 - C_{14} -Arylrest,

m = 2 bis 4,

n = 1 bis 250,



Y = O oder NR^2 ,

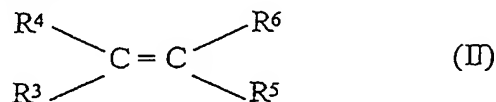
R^2 = Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkylrest, C_6 - C_{14} -Arylrest,
 $C_mH_{2m}-(O-C_mH_{2m})_{n-1}OR^1$,

m' = 1 bis 4 und

n' = 0 bis 2

bedeuten,

mit einer ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) der allgemeinen Formel (II),



wobei

$R^3 = H, CH_3, COOH$ oder deren Salze, $COOR^7$ oder $CONR^7R^7$,

$R^4 = H$, ein substituierter oder nicht substituierter C_6-C_{14} -Arylrest,

$R^5 = H, CH_3, COOH$ oder deren Salze, $COOR^7$, $CONR^7R^7$, einen substituierten oder nicht substituierten Arylrest oder OR^8 , PO_3H_2 , SO_3H , $CONH-R^9$,

$R^6 = H, CH_3$ oder CH_2COOR^7 ,

$R^7 = H, C_1-C_{12}$ -Alkyl, C_1-C_{12} -Hydroxyalkyl, C_1-C_{12} -Alkylphosphat oder -phosphonat und deren Salze, C_1-C_{12} -Alkylsulfat oder -sulfonat und deren Salze,
 $-C_mH_{2m}-(O-C_mH_{2m})_{n-1}OR^1$,

$R^8 =$ Acetyl sowie

$R^9 = C_1-C_{12}$ -Alkylphosphat oder -phosphonat und deren Salze, C_1-C_{12} -Alkylsulfat oder -sulfonat und deren Salze,

R^3 und R^5 zusammen $-O-CO-O-$

bedeuten,

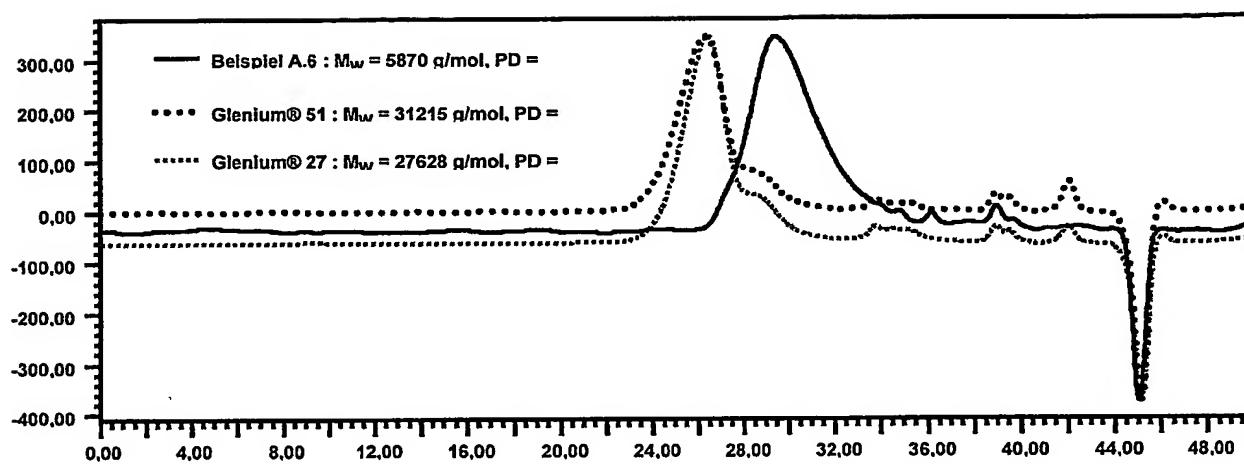
nach der "Catalytical Chain Transfer (CCT)"-Methode,

als Dispergiermittel für wässrige Feststoff-Suspensionen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Arylreste für R^1 mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder/und Sulfonsäure-Gruppen substituiert sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) $m = 2$ oder 3 und $n = 5$ bis 250 bedeuten.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) $m' = 1$ und $n' = 0$ oder 1 bedeuten.

5. **Verwendung** nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) R^3 und $R^4 = H$, $R^6 = H$, CH_3 und $R^5 = COOR^7$, PO_3H_2 oder $CONH \cdot R^9 \cdot SO_3H$ bedeuten.
6. **Verwendung** nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) R^3 und $R^4 = H$, $R^6 = CH_3$, $R^5 = COOH$ bzw. deren Salze oder $COOR^7$ sowie $R^7 = C_1-C_6$ -Hydroxyalkyl bedeuten.
7. **Verwendung** nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^5 ein Carbonsäure-Salz, ausgewählt aus Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen, ist.
8. **Verwendung** nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die molaren Verhältnisse der vinyllischen Poly(alkylenoxid-)Verbindung (A) mit der ethylenisch ungesättigten Monomer-Verbindung (B) auf 1 : 0,01 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 50, eingestellt wurden.
9. **Verwendung** nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammpolymere in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Feststoff-Suspension, eingesetzt werden.
10. **Verwendung** nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoff-Suspension hydraulische Bindemittel auf Basis von Zement, Kalk, Gips und Anhydrit enthält.
11. **Verwendung** nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststoff-Suspension anorganische Partikel, ausgewählt aus der Gruppe Gesteinsmehl, Silikatmehl, Kreide, Tone, Porzellanschlicker, Talkum, Pigmente und Ruß enthält.

Abb. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F290/06 C04B24/00 C08F2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 826 751 A (DU PONT) 4 March 1998 (1998-03-04) claims 1,29; examples 1,2	1-14,16
A	EP 1 110 981 A (KAO CORP) 27 June 2001 (2001-06-27) claims; examples	1-16
A	US 6 296 698 B1 (HIROMOTO KAZUHIKO ET AL) 2 October 2001 (2001-10-02) claims; examples	1-16
A	WO 01/40338 A (BUECHNER KARL HEINZ ; BASF AG (DE); KRONER MATTHIAS (DE); PERNER JOHAN) 7 June 2001 (2001-06-07) the whole document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 2004

Date of mailing of the international search report

08/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009230

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0826751	A	04-03-1998	US 6117921 A	12-09-2000
			DE 69728827 D1	03-06-2004
			EP 0826751 A2	04-03-1998
			JP 3172696 B2	04-06-2001
			JP 10087768 A	07-04-1998
EP 1110981	A	27-06-2001	JP 2001180998 A	03-07-2001
			CN 1300725 A	27-06-2001
			EP 1110981 A2	27-06-2001
			US 2001012864 A1	09-08-2001
US 6296698	B1	02-10-2001	NONE	
WO 0140338	A	07-06-2001	DE 19958447 A1	07-06-2001
			AT 264877 T	15-05-2004
			DE 50006188 D1	27-05-2004
			WO 0140338 A1	07-06-2001
			EP 1242489 A1	25-09-2002
			JP 2004502792 T	29-01-2004
			US 6756471 B1	29-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F290/06 C04B24/00 C08F2/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 826 751 A (DU PONT) 4. März 1998 (1998-03-04) Ansprüche 1,29; Beispiele 1,2	1-14,16
A	EP 1 110 981 A (KAO CORP) 27. Juni 2001 (2001-06-27) Ansprüche; Beispiele	1-16
A	US 6 296 698 B1 (HIROMOTO KAZUHIKO ET AL) 2. Oktober 2001 (2001-10-02) Ansprüche; Beispiele	1-16
A	WO 01/40338 A (BUECHNER KARL HEINZ ; BASF AG (DE); KRONER MATTHIAS (DE); PERNER JOHAN) 7. Juni 2001 (2001-06-07) das ganze Dokument	1-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wirth, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0826751	A	04-03-1998	US	6117921 A	12-09-2000
			DE	69728827 D1	03-06-2004
			EP	0826751 A2	04-03-1998
			JP	3172696 B2	04-06-2001
			JP	10087768 A	07-04-1998
EP 1110981	A	27-06-2001	JP	2001180998 A	03-07-2001
			CN	1300725 A	27-06-2001
			EP	1110981 A2	27-06-2001
			US	2001012864 A1	09-08-2001
US 6296698	B1	02-10-2001	KEINE		
WO 0140338	A	07-06-2001	DE	19958447 A1	07-06-2001
			AT	264877 T	15-05-2004
			DE	50006188 D1	27-05-2004
			WO	0140338 A1	07-06-2001
			EP	1242489 A1	25-09-2002
			JP	2004502792 T	29-01-2004
			US	6756471 B1	29-06-2004